

Trabajo Fin de Grado

Aplicación de procesos de oxidación para la
reducción de contaminantes emergentes presentes
en aguas residuales urbanas

Autora

Estefanía Molina Salazar

Directora

Rosa Mosteo Abad

Grado en Química

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Facultad de Ciencias

2020

ÍNDICE

Memoria

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	3
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	6
3.1. Selección y análisis de los productos farmacéuticos	6
3.2. Parámetros de control	8
3.3. Planificación de experimentos: diseño factorial	9
3.4. Procedimiento experimental	11
3.4.1. Materiales e instrumentación	11
A. Reactivos	11
B. Materiales	11
C. Equipos	11
3.4.2. Muestras	13
A. Muestras sintéticas	13
B. Muestras reales	13
3.4.3. Procedimiento de trabajo	14
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
4.1. Proceso de coagulación-floculación-decantación	16
4.2. Experimentos de diseño factorial	17
4.3. Experimentos con agua de EDAR	20
5. CONCLUSIONES	22
6. BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA	23
7. ANEXOS	i

1. RESUMEN

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para vivir y para realizar actividades, no puede ser reemplazado ni ampliado. Por ello, el agua residual debe ser tratada para tener la cantidad y calidad necesarias para los usos que se vayan a hacer de ella (Ley de Aguas).

Los contaminantes emergentes no han tenido importancia hasta hace poco porque han sido tratados como contaminantes "no peligrosos". Últimamente, se han llevado a cabo estudios de estos contaminantes y se ha concluido que sí son perjudiciales porque están presentes en aguas y suelos, y pueden quedar acumulados llegando a ser peligrosos. Los productos farmacéuticos son contaminantes emergentes que deben eliminarse de las aguas residuales urbanas.

En este trabajo de fin de grado se estudió la eliminación de antibióticos en aguas residuales urbanas con ferrato potásico. Este compuesto químico es bastante prometedor porque es altamente oxidante y actúa como coagulante y desinfectante. También, es bastante estudiado por sus propiedades acordes con la química verde.

Se realizaron experimentos con cafeína en agua destilada basados en un diseño factorial con el objetivo de conocer las variables más influyentes en el proceso (Minitab). Más tarde, se estudió el tratamiento con ferrato potásico en agua residual de EDAR con sulfadiazina. En todos ellos se llevó a cabo un tratamiento de oxidación-coagulación-floculación-decantación con ferrato potásico.

Los resultados obtenidos para las condiciones de operación estudiadas fueron que, el factor que más afectaba era la concentración de cafeína (a menor concentración, mayor reducción), seguido de la concentración de ferrato y del pH. En el mejor de los casos se obtuvo más de un 94% de reducción de cafeína, siendo de más del 30% para el caso de sulfadiazina en agua de EDAR.

Water is a scarce natural resource, essential to live and to carry out activities, it cannot be replaced or expanded. Therefore, wastewater must be treated to have the necessary quantity and quality for the uses to be made of it (Water Law).

Emerging pollutants have not mattered until recently because they have been treated as "non-hazardous" pollutants. Lately, studies of these pollutants have been carried out and it has been concluded that they are harmful because they are present in waters and soils, and they can accumulate, becoming dangerous. Pharmaceuticals are emerging pollutants that must be removed from urban wastewater.

In this final degree project, the elimination of antibiotics in urban wastewater with potassium ferrate was studied. This chemical compound is quite promising because it is highly oxidizing and acts as a coagulant and disinfectant. Also, it is widely studied for its properties consistent with green chemistry.

Experiments were carried out with caffeine in distilled water based on a factorial design in order to know the most influential variables in the process (Minitab). Later, the treatment with potassium ferrate in wastewater from WWTP with sulfadiazine was studied. In all of them, an oxidation-coagulation-flocculation-decantation treatment with potassium ferrate was carried out.

The results obtained for the operating conditions studied were that the factor that most affected was the concentration of caffeine (the lower the concentration, the greater the reduction), followed by the concentration of ferrate and pH. In the best of cases, more than 94% of caffeine reduction was obtained, being more than 30% in the case of sulfadiazine in WWTP water.

2. INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes son compuestos prácticamente desconocidos, cuya preocupación va en aumento debido a las consecuencias que generan por estar presentes e impactar en el medio ambiente y en los seres vivos [1]. Al haber tan pocos estudios de estos contaminantes, hay falta de métodos de detección y de eliminación de éstos de las aguas. De ahí que la necesidad y el interés de su estudio estén actualmente aumentando para poder obtener nuevos métodos de tratamiento que sean efectivos.

Un grupo importante de contaminantes emergentes son los fármacos. Muchos de ellos son disruptores endocrinos, es decir, su impacto podría afectar al crecimiento, desarrollo, reproducción y comportamiento de los seres vivos [1]. Este trabajo se va a centrar en dichos fármacos, en concreto, en antibióticos. Dependiendo de sus productos de degradación, sus metabolitos, sus estructuras y sus propiedades físico-químicas, pueden quedarse retenidos en los suelos, acumulándose (hasta concentraciones de g/Kg) o pudiendo llegar hasta aguas subterráneas (concentraciones de ng/L o µg/L). [1] [2] [3]

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para vivir y para realizar actividades. No se puede ampliar ni reemplazar, por lo que, una vez utilizada, el agua se convierte en un agua residual y se necesita acondicionar su calidad para el posterior uso [4]. Para ello existen plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR). Las aguas residuales domésticas o la mezcla de ellas con aguas residuales industriales o de escorrentía pluvial es lo conocido como agua residual urbana [5]. Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) no suelen estar acondicionadas para poder eliminar este tipo de contaminantes emergentes [6], quedando presentes en el agua y pudiendo llegar a ser perjudiciales para los seres vivos y el medio ambiente debido a su acumulación y a su posible efecto irreversible con el tiempo. [3]

La mayoría de las técnicas convencionales no son capaces de eliminar contaminantes emergentes si se encuentran a bajas concentraciones [3]. En el campo de los tratamientos basados en oxidación química, existen varias alternativas en función del oxidante utilizado y de la posibilidad de generación de especies reactivas de oxígeno, denominados estos últimos procesos de oxidación avanzada (AOP). Algunos de estos procesos (AOP) están estudiándose en los últimos años con gran interés para poder remediar el problema de los contaminantes emergentes (reacción Fenton, electrodo de diamante dopado con boro, ozonización, fotocátalisis por ejemplo) [7]. Las PTAR pueden añadir los AOP como pretratamiento o como un tratamiento posterior a la limpieza [20].

Dentro de los procesos de oxidación química se encuentra el uso de materiales de hierro basados en ferrato. El ferrato potásico ($K_2Fe^{VI}O_4$) es un compuesto químico prometedor para la eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas, como ciertos productos farmacéuticos, y para inactivar microorganismos [3][8]. Este producto químico es altamente oxidante (potencial de reducción de hasta 2,2 V) y desinfectante, que actúa en un amplio rango de pH, lo que le hace potencialmente ventajoso (figura 1). Al depender del pH, según el antibiótico que se quiere eliminar, será más efectivo el tratamiento a un pH u otro [3]. Algunos estudios aseguran que el ferrato a un pH más bajo de 8 no es estable, siendo el pH más favorable teóricamente sobre pH=9. Además, cuando se reduce a hidróxido férrico no tóxico ($Fe(OH)_3$) presenta propiedades coagulantes, otra ventaja de este compuesto. Este efecto

coagulante puede mejorar la separación de sólidos en suspensión y la disminución de la turbidez del agua en los tratamientos de muestras reales. [3][9][20]

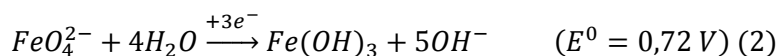
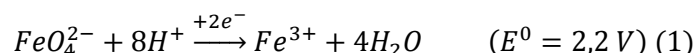


Figura 1: Ecuaciones de reacción del ferrato en agua ácida (1) y básica (2) y sus potenciales de reducción [16].

El Fe(VI) puede reaccionar mediante la transferencia de uno o dos electrones (figura 2) y, por tanto, los potenciales de ionización de los diferentes antibióticos que se quieren degradar pueden condicionar la reactividad del ferrato potásico [8][9].

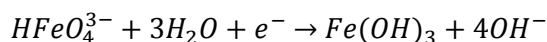
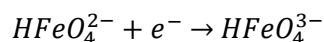
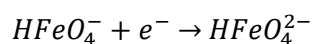


Figura 2: Ecuaciones de reacción del ferrato mediante transferencia de electrones [16].

Además, el ferrato (Fe(VI)) es más efectivo para oxidar compuestos en cuya estructura se encuentren átomos de azufre y/o nitrógeno, o grupos funcionales como fenoles, aminas y alcoholes. [8]

En definitiva, los compuestos de hierro basados en ferrato, aplicados en tratamiento de aguas, producen un proceso de oxidación/desinfección/coagulación/precipitación. Esta "multifunción" de los ferratos frente a otros oxidantes comúnmente utilizados como el ozono o el peróxido de hidrógeno los convierte en oxidantes prometedores para el tratamiento de aguas. Debido al uso de nano-micro materiales, es fundamental definir el mejor procedimiento de separación y reutilización de las partículas, evitando su emisión al medio ambiente y evaluando el ciclo de vida del material. Aunque los estudios que hay sobre el tratamiento de aguas con ferrato parecen prometedores, su aplicación no se ha llevado a gran escala (industrias) porque es un compuesto bastante inestable según su método de producción y los rendimientos obtenidos en dichos estudios no son altos [10]. Por ello, en este trabajo de fin de grado se va a realizar un estudio del tratamiento de oxidación química-coagulación-floculación-decantación con ferrato para eliminar antibióticos en aguas.

El objetivo de este trabajo es estudiar la aplicación de un proceso de oxidación basado en ferrato potásico para la eliminación de compuestos farmacéuticos presentes en aguas. Para alcanzar este objetivo es necesario en primer lugar analizar el efecto de las variables de proceso sobre el sistema. Una vez analizado el proceso, el tratamiento propuesto se aplica a muestras reales para analizar su aplicación real.

Este trabajo de investigación se realiza en el grupo de investigación de referencia de "Agua y Salud Ambiental" y está financiado por el proyecto UZCUD2019-TEC-05: VIABILIDAD

AMBIENTAL DE TRATAMIENTOS DE OXIDACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE PRODUCTOS FARMACÉUTICOS PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES URBANAS.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Como se ha comentado en el apartado 2, en este trabajo de fin de grado se quiere estudiar la eficacia del tratamiento de aguas residuales urbanas con ferrato potásico para eliminar contaminantes emergentes mediante procesos de oxidación.

Por una parte, se va a realizar una serie de experimentos de control con cafeína y agua destilada según un diseño factorial (con Minitab) para poder estudiar varios parámetros de control. Por otra parte, una vez obtenidos dichos valores de los parámetros de control, se estudiará el tratamiento con ferrato de un agua residual de EDAR con sulfadiazina como contaminante emergente.

3.1. Selección y análisis de los productos farmacéuticos

Se selecciona como sustancia modelo la cafeína, cuya estructura se muestra en la figura 3, para los experimentos de control debido a que es una droga muy utilizada en el día a día por su legalidad, y está demostrada su presencia en las aguas residuales [7][11][19]. También se elige este contaminante porque tiene una elevada solubilidad en agua, lo que le hace muy persistente [11].

Se utiliza sulfadiazina, antibiótico perteneciente al grupo de las sulfonamidas, en los experimentos finales en los que se aplica el tratamiento a muestras reales de salida de EDAR. La estructura de este antibiótico puede observarse en la figura 4. La sulfadiazina actúa como agente antibacteriano y antifúngico de amplio espectro, tanto para bacterias Gram-positivas como Gram-negativas [17]. Suele utilizarse de forma tópica, en concreto para quemaduras, aunque también se utiliza para tratar otras enfermedades como por ejemplo infecciones urinarias, neumonía u otitis [18].

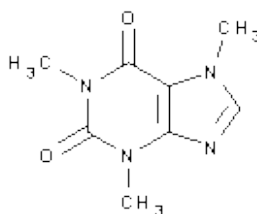


Figura 3: estructura de la cafeína

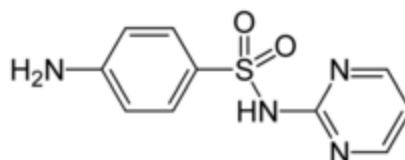


Figura 4: estructura de la sulfadiazina

Lo primero que hay que hacer es estudiar la longitud de onda a la que absorben tanto la cafeína como la sulfadiazina y el ferrato, para poder controlar su concentración a lo largo de los experimentos (procedimiento descrito en el apartado 3.4.3.) en el espectrofotómetro. La cafeína absorbe a la longitud de onda de 272 nm [12] (figura 5), la sulfadiazina a 254 nm (figura 6) y el ferrato a 510 nm (figura 7) [13] [14].

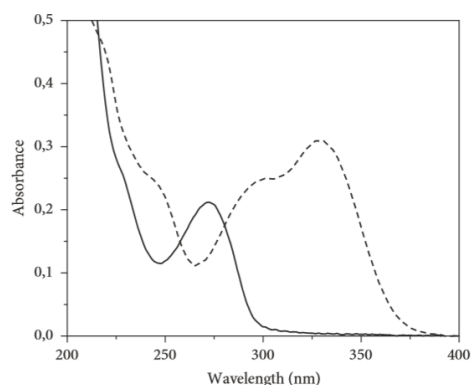


Figura 5: espectro de absorción de la cafeína (línea continua) [12].

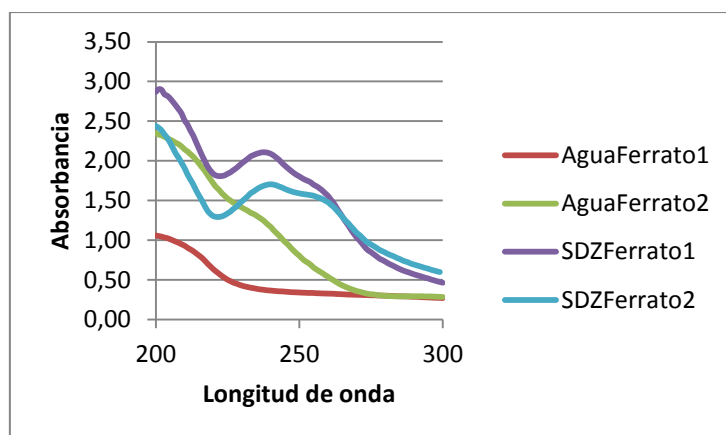


Figura 6: espectro absorción de ferrato en agua y de ferrato en agua con sulfadiazina.

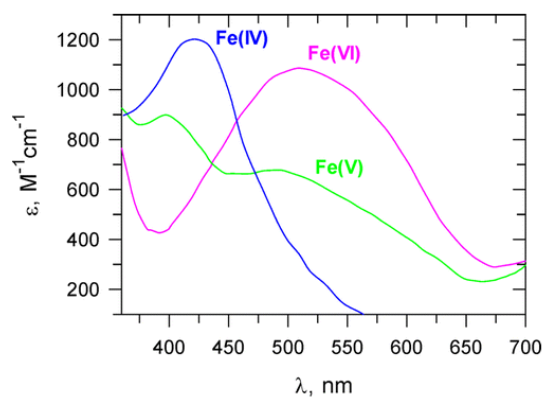


Figura 7: espectro de absorción del hierro en sus diferentes valencias [14].

Hay que realizar una recta de calibrado para diferentes concentraciones de cafeína y su absorbancia en espectrofotómetro UV-Vis (figura 8) para poder controlar las concentraciones de las disoluciones que se preparan y la concentración final después de cada experimento.

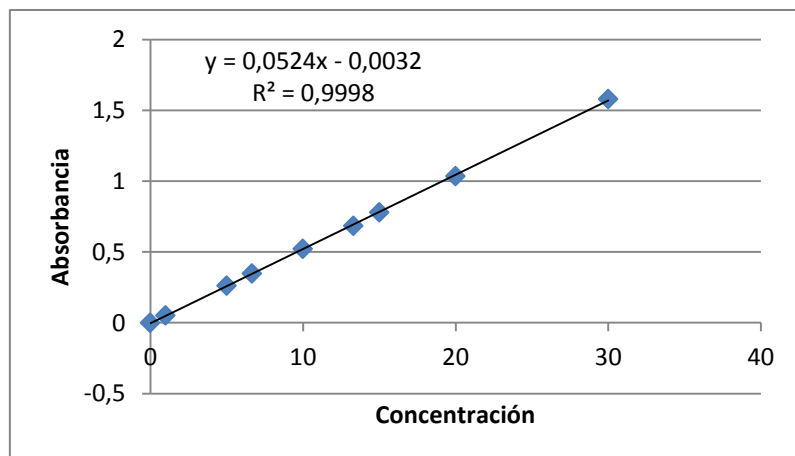


Figura 8: recta de calibrado de la cafeína.

Por la misma razón, y de la misma manera, hay que realizar la recta de calibrado de la sulfadiazina. En la siguiente figura se muestra dicha recta de calibrado.

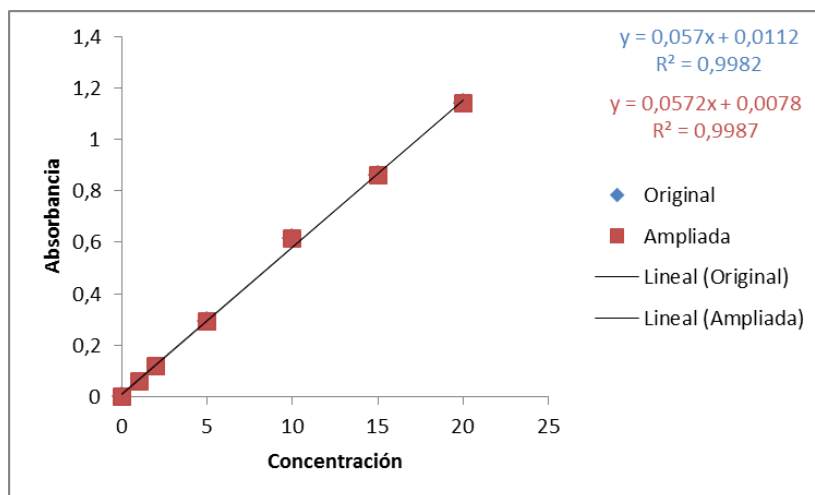


Figura 9: recta de calibrado de la sulfadiazina.

3.2. Parámetros de control

En la tabla 1 se muestran los parámetros de control utilizados durante la experimentación.

Parámetro	Equipo	Marca (modelo)
pH	pH-metro	CRISON (GLP21)
Concentración de contaminante emergente	Espectrofotómetro	THERMOSPECTRONIC (modelo HEλIOSα)
Hierro total	Fotómetro multiparamétrico	HANNA (modelo HI83099)
Ferrato (Fe(VI))	Espectrofotómetro	THERMOSPECTRONIC (modelo HEλIOSα)
Turbidez	Turbi-metro	HANNA (modelo LP2000)
Carbono orgánico disuelto total	TOC	SHIMADZU (modelo TOC-VCSH)

Tabla 1: parámetros de control y equipos con marca y modelo.

Todos estos parámetros se medirán antes y después de cada experimento para poder ver los cambios en cada uno de ellos. Los valores medidos a lo largo de la experimentación se muestran en la tabla A1 y en la tabla A2 del anexo.

3.3. Planificación de experimentos: diseño factorial

La planificación de los experimentos necesarios para conocer el efecto de las variables del proceso sobre el sistema se basa en un diseño factorial. Se prepara dicho diseño factorial de experimentos con cafeína (diseño factorial de tres factores con dos niveles). Para ello, se utiliza el programa Minitab. Al principio se probaron algunos experimentos con concentración baja de ferrato (17 mg/L) y no se obtuvo ningún resultado de reducción. Por ello, se decidió usar las concentraciones de ferrato, cafeína y los pH que se muestran en la tabla 2.

Parámetro	Nivel
[Cafeína] (mg/L)	30
	5
pH	9
	4
[Ferrato] (mg/L)	360
	170

Tabla 2: parámetros para el diseño factorial y sus niveles.

Se eligen esas concentraciones de cafeína para estudiar el rango de concentraciones bajas, pero, a su vez, dos concentraciones diferentes. También se eligen esos pH para poder ver el efecto de un pH teóricamente óptimo básico (como se ha dicho en el apartado 2, el pH más favorable para la estabilidad del ferrato es sobre pH=9) y un pH ácido que teóricamente no es favorable. Estos pH han sido estudiados por otros investigadores pero no han hecho el estudio de análisis de variables [3][8][9][10][14][16].

Una vez que se tienen los diferentes factores y los niveles de éstos, se introducen en el programa Minitab y éste realiza una serie de experimentos con orden aleatorio (tabla 3). La ventaja de generar un diseño factorial es que se tienen en cuenta las interacciones de los diferentes factores (todos los factores en todas sus combinaciones) y también tiene en cuenta la posibilidad de tener interferencias en el proceso [15].

EXPERIMENTO	FERRATO	pH	CAFEÍNA
	(mg/L)		(mg/L)
1	360	4	30
2	170	9	5
3	170	4	30
4	170	4	5
5	360	9	30
6	360	4	5
7	170	9	5
8	170	9	30
9	360	9	5
10	360	4	5
11	360	9	5

12	170	4	5
13	360	9	30
14	265	6,5	17,5
15	170	9	30
16	360	4	30
17	170	4	30

Tabla 3: diseño factorial de experimentos.

Este programa también calcula, como se puede apreciar en la tabla 3, un punto medio tanto en concentración de cafeína y de ferrato, como de pH. De esta forma, se puede llevar a cabo un control de los parámetros en dicho punto medio y ver si tienen coherencia.

La variable respuesta en este diseño factorial será el % de reducción de la sustancia objeto de estudio, y el efecto de cada factor se estudia con el programa Minitab. Este software realiza análisis estadísticos de los datos introducidos y genera unas gráficas para poder visualizar los efectos de los factores a la hora de realizar los ensayos.

Las gráficas que se obtienen en el programa Minitab son:

- Diagrama de Pareto:

En esta gráfica presenta el valor absoluto de los efectos. Aquellos que sobrepasen la línea marcada por el programa, serán los efectos que sí afectan significativamente a la experimentación.

- Gráfica de efectos principales:

En esta gráfica se representa la media de la variable respuesta (es decir, del % de reducción de antibiótico) para cada factor y su nivel. Estos puntos generan una recta y, el efecto que genere una recta con mayor pendiente tendrá una importancia significativamente mayor a la hora de la experimentación.

- Gráfica de interacciones:

Esta gráfica muestra el impacto del cambio de los diferentes niveles para un factor cuando otros no se modifican. Se generan dos rectas las cuales, si se cruzan, significaría que sí son significativamente importantes esos factores (su interacción) para la experimentación.

3.4. Procedimiento experimental

3.4.1. Materiales e instrumentación

A. Reactivos

- Caféína anhidra: $C_8H_{10}N_4O_2$, nº CAS=58-08-2, Panreac
- Sulfadiazina: $C_{10}H_{10}N_4O_2S$, nº CAS=68-35-9, Sigma-Aldrich
- Ferrato potásico (VI)/ENVIFER: K_2FeO_4 , nº CAS=13718-66-6/12160-44-0, Nanoiron
- Ácido sulfúrico: H_2SO_4 , nº CAS=7664-93-9, Panreac
- Hidróxido de sodio: NaOH, nº CAS=1310-73-2, Panreac
- Agua destilada

B. Materiales

- Matraces aforados de 500 mL, 1000 mL y 2000 mL
- Vasos de precipitados de 100 mL, 250 mL y 1000 mL
- Probeta de 500 mL
- Filtros a presión de 0,45 μm
- Vidrios de reloj

C. Equipos

- Jar Test:

Este equipo de la marca SBS permite controlar la velocidad de las palas agitadoras y el tiempo para poder llevar a cabo el tratamiento de coagulación-floculación.



Figura 10: Jar Test

- pH-metro:

Este equipo de la marca CRISON (modelo GLP21) permite la medición del pH de una disolución y de la temperatura de ésta. Se calibra, cuando es necesario (aproximadamente cada 24 horas), con disoluciones tampon a pH 7,00 y a pH 9,21 o a pH 4,01.



Figura 11: pH-metro

- TOC:

Este equipo de la marca SHIMADZU (modelo TOC-VCSH) permite medir la cantidad de carbono disuelto, tanto el total (TC) como el inorgánico (IC) de la muestra. De esta forma, se puede calcular la cantidad de carbono orgánico disuelto total en la muestra (TOC).

$$TOC = TC - IC$$



Figura 12: TOC

- Turbi-metro:

Este equipo de la marca HANNA (modelo LP2000) permite medir la turbidez de la muestra en estudio.



Figura 13: turbi-metro

- Fotómetro multiparamétrico:

Este equipo de la marca HANNA (modelo HI83099) permite medir, en este trabajo, la cantidad de hierro total que hay en la muestra. Se realiza el cero con la propia disolución de la muestra, se añade el sobre que contiene el reactivo (en este caso el reactivo es de hierro en rango alto) y se mide la cantidad de hierro total.



Figura 14: Fotómetro multiparamétrico

- Espectrofotómetro:

Este equipo de la marca THERMOSPECTRONIC (modelo HEΛIOSα) permite realizar medidas tanto de la absorbancia de la muestra a una longitud de onda fija como un barrido a diferentes longitudes de onda. En este trabajo se va a medir la absorbancia a la longitud de onda fija a la que absorbe el compuesto que se quiere estudiar (apartado 3), en cada caso, realizando el cero con la matriz que se esté estudiando.

Compuesto	Longitud de onda (nm)
Ferrato	510
Cafeína	272
Sulfadiazina	254

Tabla 4: longitudes de onda para espectrofotómetro



Figura 15: espectrofotómetro

3.4.2. Muestras

Para la parte experimental de este trabajo se utilizan dos matrices diferentes: muestras sintéticas con agua destilada y muestras reales con agua de una EDAR.

A. Muestras sintéticas

Se preparan muestras sintéticas con cafeína para estudiar la influencia de distintos parámetros a la hora de eliminar contaminantes emergentes. Se disuelve cafeína en agua destilada hasta las concentraciones de 30 mg/L y 5 mg/L (según diseño factorial: apartado 3.2).

Se prepara una disolución sintética de sulfadiazina en agua destilada a la concentración de 20 mg/L porque la muestra real de agua de una EDAR se va a fortificar también con este antibiótico a esta concentración. De esta forma se va a poder comparar la diferencia de eliminación de contaminante teniendo una matriz real y una matriz sintética.

B. Muestras reales

Se tiene una muestra real de agua de una EDAR la cual se fortifica con sulfadiazina (20 mg/L). Así, se puede comparar la diferencia a la hora de eliminar el contaminante a una misma concentración en una matriz sintética y en una matriz real.

En la siguiente tabla se pueden observar las características del agua residual de EDAR utilizada para los experimentos:

Parámetro	Valor
pH	7,92
TOC	41,440
Turbidez	3,30
Fe (VI)	0,018
Fe total	0,03

Tabla 5: caracterización del agua residual de EDAR

También se pueden consultar estos datos en la tabla A2 del anexo.

3.4.3. Procedimiento de trabajo

Para conocer la capacidad del ferrato potásico de oxidar y eliminar contaminantes emergentes de las aguas residuales (en este trabajo los contaminantes son antibióticos) primero se realiza una serie de experimentos con disolución de cafeína en agua destilada para poder estudiar unos parámetros de control y, después de estudiar los resultados mediante un estudio estadístico, estudiar el tratamiento en una muestra de agua real.

Los experimentos control con disolución de cafeína se realizan según el diseño factorial. En primer lugar, se realiza una recta de calibrado de absorbancias para distintas concentraciones de cafeína. Tanto el diseño factorial como la recta de calibrado ya se han tratado en el apartado 3.

Una vez obtenida la recta de calibrado, se disuelve cafeína en agua destilada para tener las disoluciones de 30 mg/L y/o 5 mg/L (según diseño factorial). Se toman 500 mL de disolución y se miden los parámetros de control iniciales: pH, absorbancia de cafeína en el espectrofotómetro y TOC. Después, se pesa y se añade el ferrato y, a la vez que se agita con núcleo magnético, se mide el pH sin ajustar. Inmediatamente se ajusta con ácido o base al pH que se desee.

En este momento, se deja de agitar y se pone en el Jar Test para poder llevar a cabo el proceso de coagulación-floculación (tabla 5) [3]. Seguidamente, se mide la cantidad de hierro total en el fotómetro y la absorbancia de Fe (VI) en el espectrofotómetro.

Tiempo (minutos)	Velocidad (rpm)
1	200
20	40

Tabla 6: programa para proceso de coagulación-floculación

Después se lleva a cabo el proceso de decantación, quitando del Jar Test el recipiente con nuestra disolución y el ferrato y dejando reposar y decantar durante una hora [3].

Cuando se ha cumplido este tiempo, la disolución se filtra a vacío. Es entonces cuando se miden de nuevo los parámetros de control de la muestra filtrada: pH, hierro total, absorbancia de Fe (VI), absorbancia de cafeína y TOC.

Una vez obtenidos los resultados de los experimentos del diseño factorial con cafeína, se estudian los parámetros en el programa Minitab y se realizan los experimentos con la muestra de agua real de la EDAR y con sulfadiazina como antibiótico en vez de con cafeína.

Los experimentos con agua de la EDAR se llevan a cabo de la misma manera que lo explicado para la cafeína pero teniendo una concentración de sulfadiazina de 20 mg/L. Se añade el control del parámetro de la turbidez.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Proceso de coagulación-floculación-decantación

A lo largo de la experimentación se han podido observar de manera visual diferentes cambios en las disoluciones gracias al tratamiento con ferrato.

En las siguientes fotografías se muestra de manera gráfica la evolución del tratamiento del experimento con concentración de cafeína 5 mg/L, concentración de ferrato 170 mg/L y pH a 4 y 9, se pueden observar las distintas fases. Primero, al adicionar el ferrato a la disolución de cafeína, se puede observar su disolución y el cambio a un color morado (figura 16).

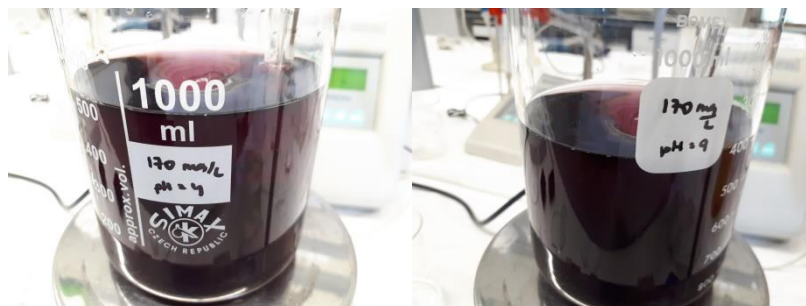


Figura 16: disoluciones de cafeína (5 mg/L) al instante de añadir ferrato (170 mg/L) sin ajustar el pH

Después, al ajustar el pH, se puede observar el cambio de color a marrón en ambas disoluciones. Además, al llevar las disoluciones al Jar Test, se puede observar cómo se forman flóculos en la disolución (figura 17). A simple vista, se puede observar que se forman flóculos, en mayor medida, en la disolución de pH=4, ya que en la disolución a pH 9 parece estar todo disuelto. En ambos casos puede observarse una buena decantación de dichos flóculos (figura 18).

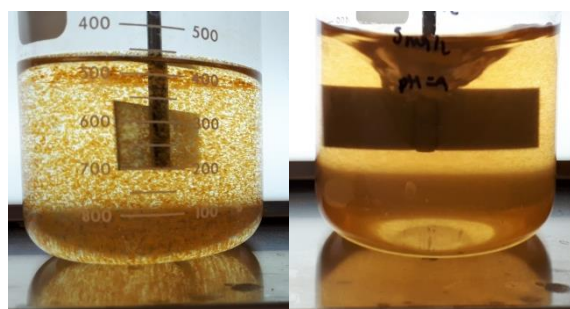


Figura 17: disoluciones de cafeína (5 mg/L) agitando con ferrato (170 mg/L) al ajustar pH (izquierda pH=4; derecha pH=9)

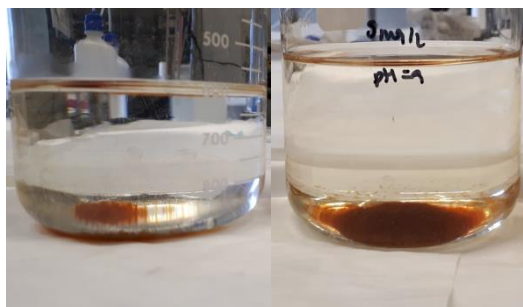


Figura 18: disoluciones de cafeína (5 mg/L) con ferrato (170 mg/L) decantado (izquierda pH=4; derecha pH=9)

Una vez decantada y filtrada la disolución, puede observarse en ambos experimentos, unas muestras sin color y sin flóculos (figura 19) comparados con las anteriores fotografías. Esto es un dato muy importante a la hora del tratamiento de aguas reales.

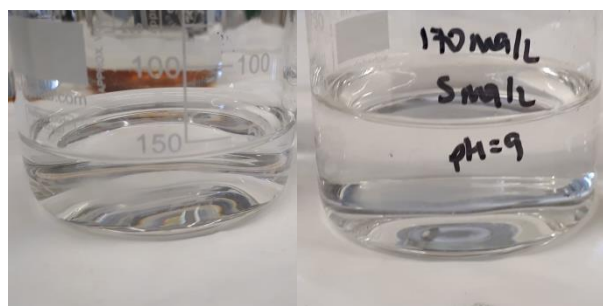


Figura 19: filtrado de las disoluciones de cafeína (5 mg/L) con ferrato (170 mg/L) (izquierda pH=4; derecha pH=9)

4.2. Experimentos de diseño factorial

Todos los resultados de los parámetros de control para los experimentos del diseño factorial se encuentran en la tabla A1 del anexo.

En la tabla 6 se muestran los resultados de la variable respuesta, es decir, del tanto por ciento de eliminación de cafeína observando la absorbancia en el espectrofotómetro a la longitud de onda de 272 nm. Se escoge este valor debido a que, para los valores de TOC, no se observa ningún cambio.

EXPERIMENTO	FERRATO (mg/L)	pH	CAFEÍNA (mg/L)	% eliminación cafeína
1	360	4	30	53,25
2	170	9	5	84,88
3	170	4	30	29,83
4	170	4	5	93,38
5	360	9	30	42,15
6	360	4	5	94,38
7	170	9	5	90,70
8	170	9	30	1,45
9	360	9	5	86,89

10	360	4	5	93,96
11	360	9	5	81,89
12	170	4	5	92,65
13	360	9	30	49,21
14	265	6,5	17,5	64,50
15	170	9	30	29,90
16	360	4	30	55,43
17	170	4	30	35,76

Tabla 7: resultados de % de eliminación de cafeína para los experimentos del diseño factorial

A simple vista, se puede observar que se obtienen mejores resultados de eliminación cuando más bajas son las concentraciones de cafeína. Se utiliza el programa Minitab para estudiar estadísticamente los parámetros que afectan a la experimentación.

Para saber cuáles de los parámetros y/o sus interacciones son los que más influyen a la hora de eliminar cafeína del agua con ferrato potásico, se realiza un diagrama de Pareto:

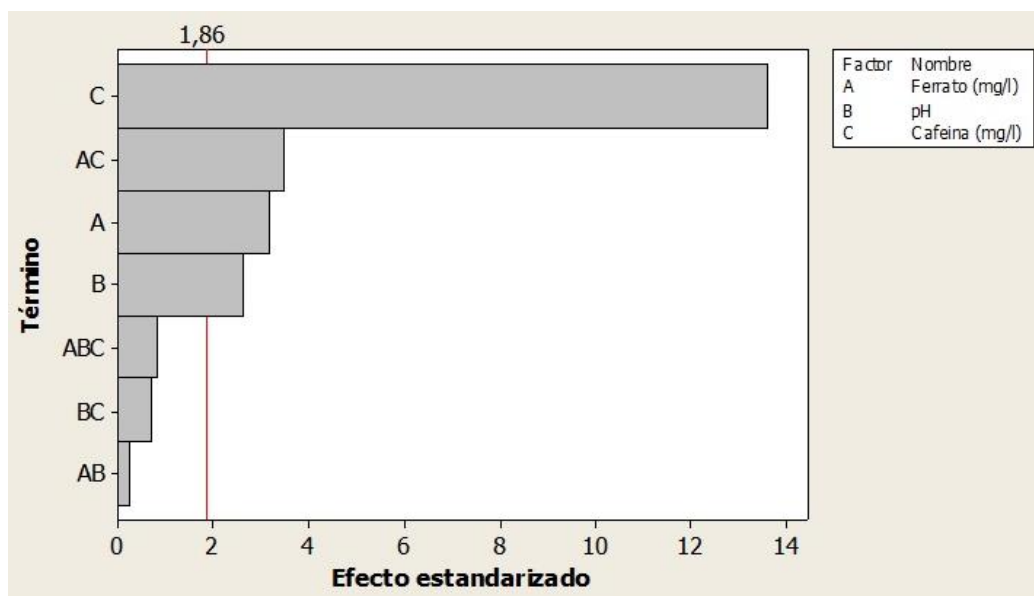


Figura 20: diagrama de Pareto de efectos estandarizados

Como se puede observar en la figura 20, el parámetro de control que más afecta a la hora de eliminar el antibiótico del agua es la concentración de cafeína, seguido de la interacción de dicha concentración de cafeína con la concentración de ferrato añadida, y seguido de la concentración individual de ferrato. Por último, el parámetro que afecta (en menor grado que los anteriores) a los ensayos es el pH.

Ahora se van a estudiar los efectos de los parámetros principales:

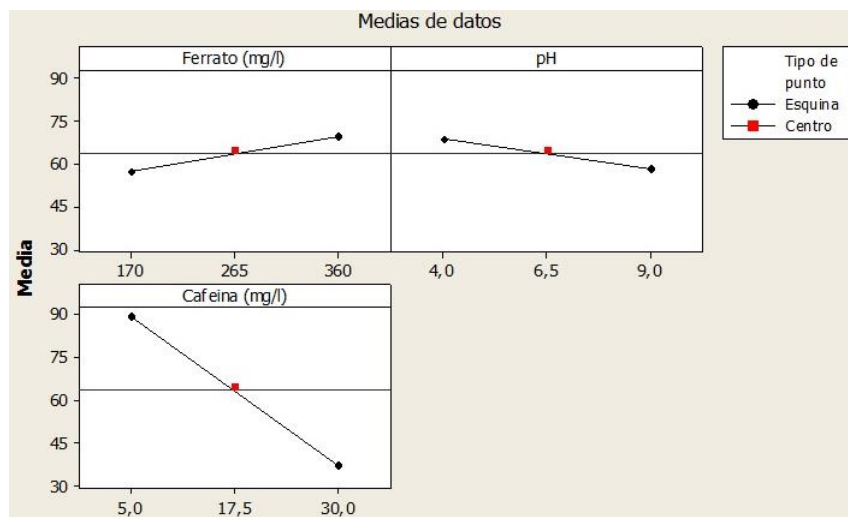


Figura 21: gráfica de efectos principales para el % de reducción de cafeína

Según se ha explicado en el apartado 3.2, las rectas representadas que mayor pendiente tengan serán las que mayor influencia presenten para eliminar contaminante. Por tanto, se puede observar en la figura 21 que, de los tres parámetros de control representados, tanto el aumento de concentración de cafeína como el aumento de pH hacen que la eliminación de cafeína se vea empeorada (efecto más pronunciado para la concentración de cafeína, mayor pendiente). Al revés sucede con el aumento de concentración de ferrato: a mayor concentración de éste, mejora la eliminación de cafeína.

Por tanto, como ya se ha visto en el diagrama de Pareto (figura 20), se coincide en que la concentración de cafeína es el parámetro de control que más afecta, dando mejores resultados de eliminación de cafeína cuando ésta es más baja. La concentración de ferrato y el pH afectan en menor medida a la reducción de antibiótico al tener menor pendiente, al igual que se ha observado en la figura 20.

En la siguiente figura, se representan los efectos que tienen las interacciones entre los diferentes parámetros de control estudiados.

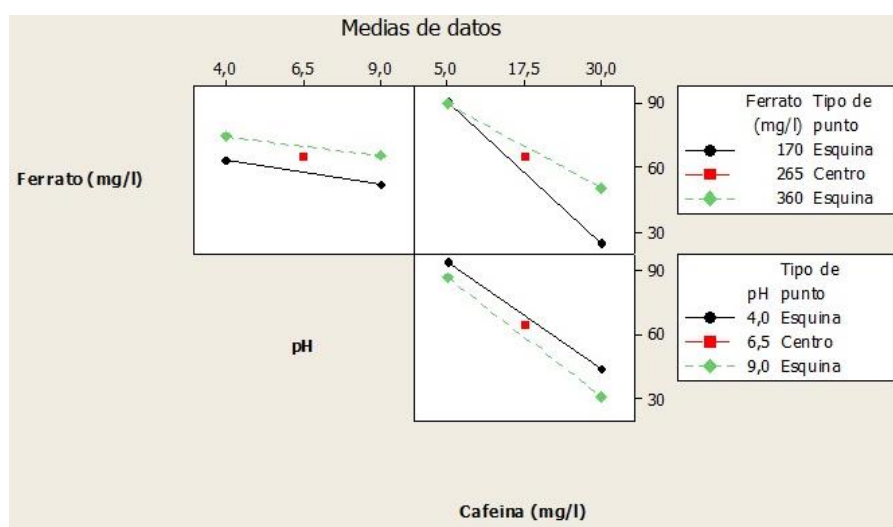


Figura 22: gráfica de interacción para el % de reducción de cafeína

Como se ha descrito en el apartado 3.2, se puede decir que la interacción de dos parámetros de control influye a la hora de la eliminación de la sustancia objeto de estudio cuando las rectas representadas se cruzan. Es decir, en este caso se obtiene que la interacción que más afecta para eliminar cafeína del agua es la interacción de la concentración de cafeína y la concentración de ferrato. Esto es debido a que, como se puede observar, las rectas representadas en la figura se cruzan para dicha interacción. Este resultado también se ha podido ver en el diagrama de Pareto (figura 20).

De acuerdo con todos estos resultados, podría llegarse a la conclusión de que las condiciones más favorables para eliminar cafeína del agua destilada mediante el tratamiento con ferrato son: añadir una concentración alta de ferrato, tener una concentración baja de cafeína y ajustar hasta tener un pH ácido.

Si se consulta la tabla A1 del anexo, se puede observar que a lo largo de los tratamientos se consigue un aumento del pH. Por el contrario, no se observa ningún cambio lógico con los valores de TOC. También puede observarse cómo se elimina el hierro total y el Fe(VI) cuando se finalizan los experimentos.

Comparando los resultados obtenidos para la reducción de cafeína en este trabajo de fin de grado con el estudio de reducción de cafeína en agua residual mediante procesos electroquímicos [21], se obtiene que en el tratamiento con ferrato se puede obtener una mejor reducción ya que con los procesos electroquímicos se puede llegar hasta un máximo del 55% de reducción.

En varios estudios de reducción de cafeína en aguas mediante procesos Fenton [22] y pseudo-Fenton con óxidos de hierro [23], se puede observar una reducción máxima del 74% y del 98%, respectivamente. Es decir, el tratamiento con procesos pseudo-Fenton da mejores resultados que el tratamiento con ferrato, al contrario que con los procesos Fenton.

Por último, si se comparan los resultados con otro estudio en el que realizan procesos electroquímicos de oxidación avanzada para reducir enrofloxacin [24], se obtiene una reducción de antibiótico máxima de aproximadamente 52% para el proceso electro-foto-Fenton y de aproximadamente del 7% para el proceso de oxidación avanzada. En este caso, el tratamiento con ferrato da resultados mejores comparando con el proceso de oxidación avanzada, siendo mejor el tratamiento electro-foto-Fenton.

4.3. Experimentos con agua de EDAR

Una vez obtenidas las influencias de los diferentes parámetros de control estudiados (y sus interacciones) en la eliminación de cafeína en agua destilada en el apartado anterior, se deciden realizar varios experimentos con agua de EDAR como matriz real, utilizando como antibiótico sulfadiazina (20 mg/L) en vez de cafeína, y una concentración de ferrato de 170 mg/L. También se realiza la eliminación de sulfadiazina (20 mg/L) en agua destilada con ferrato (170 mg/L) para comparar la diferencia de matriz a la hora de la aplicación del tratamiento de oxidación.

Todos los resultados de los parámetros de control para los experimentos con sulfadiazina se encuentran en la tabla A2 del anexo. La siguiente tabla muestra los resultados del % de

eliminación de sulfadiazina en dichos experimentos observando los valores de la absorbancia de sulfadiazina (254 nm) en el espectrofotómetro. Se escoge este parámetro de control debido a que, para los valores de TOC, no se observa ningún cambio.

EXPERIMENTO	FERRATO	pH	SULFADIAZINA	% eliminación sulfadiazina
	(mg/L)		(mg/L)	
Agua EDAR + Sulfadiazina	170	Sin ajustar	20	30,82
Agua EDAR + Sulfadiazina	170	9	20	28,65
Agua destilada + Sulfadiazina	170	9	20	22,78

Tabla 8: resultados de % de eliminación de sulfadiazina

Como se puede observar en la tabla 8, el % de eliminación de éste antibiótico es algo menor que en los experimentos de control con cafeína, tanto para la matriz de agua destilada como para la matriz de agua real de la EDAR. Esto puede deberse al cambio de antibiótico (diferente estructura, pKa diferente), al cambio de concentración de éste o a la diferente interacción de la sulfadiazina con el ferrato.

En los resultados que se muestran en la tabla A2 del anexo, se puede observar que el pH sin ajustar una vez añadido el ferrato al agua de EDAR es prácticamente 9, lo que supone una ventaja al no tener que añadir prácticamente reactivo para ajustar dicho pH cuando se quiere tratar un agua real. Como se ha dicho anteriormente, con los valores de TOC no se aprecia cambio alguno. Por otro lado, se puede ver cómo se elimina a lo largo del tratamiento el hierro total y el Fe(VI). También se observa una eliminación de la turbidez y un aumento del pH a lo largo de los tratamientos [20].

En comparación con artículos de tratamiento de aguas residuales con ferrato, se obtienen rendimientos para la eliminación de antibióticos y drogas de: hasta 63% [3], hasta el 90% [6] y más del 90% [7] de degradación. Es decir, el resultado de este estudio de reducción de sulfadiazina es algo menor que estos estudios.

5. CONCLUSIONES

Según los resultados obtenidos y mostrados en el apartado 5, se puede concluir acerca del estudio de este trabajo de fin de grado que:

Para los experimentos del diseño factorial con cafeína en agua destilada, se obtiene que el factor de la concentración de antibiótico es el que más afecta a la hora de realizar los ensayos. Este factor da mejores rendimientos de eliminación de cafeína cuando la concentración es más baja (5 mg/L). Para el mejor de los experimentos se obtiene un porcentaje de reducción de cafeína del 94,38%. Los siguientes factores que afectan en menor medida a la degradación de antibiótico son la interacción de la concentración de cafeína y de ferrato, la concentración individual de ferrato y el pH.

En los experimentos con agua residual de EDAR con sulfadiazina como contaminante emergente se obtienen unos resultados de porcentaje de reducción de antibiótico algo menores que para los del diseño experimental con cafeína. Esto se puede deber al cambio de antibiótico ya que la estructura del contaminante emergente puede afectar a la reactividad con el ferrato. También puede deberse al cambio de concentración de dicho antibiótico o al simple hecho de tener una matriz real en la que se no se tenga solamente agua destilada. Este último supuesto pierde importancia cuando se compara el porcentaje de reducción de sulfadiazina en agua destilada y en agua de EDAR, ya que son porcentajes bastante parecidos (aproximadamente 30% para ambos casos).

Un punto a favor a la hora de realizar los experimentos con matriz real de agua residual de EDAR y sulfadiazina es que el pH sin ajustar al añadir el ferrato a la muestra con sulfadiazina es prácticamente 9. Es decir, no haría falta añadir ningún reactivo para ajustar la disolución si se quiere trabajar a ese pH. Esto es una ventaja si se piensa en un tratamiento de aguas, ya que se ahorra dinero en reactivos y se ahorra en tiempo, algo que es productivo si se llevase el tratamiento a una PTAR.

Como conclusión final a este trabajo de fin de grado, podría decirse que el tratamiento de aguas con ferrato potásico para poder oxidar y eliminar contaminantes emergentes (antibióticos) es un proceso que podría ser prometedor y efectivo si se llevase a una planta de tratamiento de aguas residuales si se estudiase más a fondo. Esto podría ser un avance ya que el ferrato potásico es un compuesto que apuesta por la química verde, algo de gran valor actualmente.

6. BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- [1] Barceló, D.; López de Alda, M.J. *Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes*. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales – CSIC (Barcelona), **2008**. Recuperado el 9 de julio de 2020, de https://fnca.eu/phocadownload/P.CIENTIFICO/inf_contaminacion.pdf
- [2] Hernando, M. D.; Mezcua, M.; Fernández-Alba, A.R.; Barceló, D. Environmental risk of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, **2006**, 69 (2), 334-342; DOI: 10.1016/j.talanta.2005.09.037
- [3] Jiang, J.; Zhou, Z. Removal of Pharmaceutical Residues by Ferrate (VI). *PLoS ONE*, **2013**, 8 (2), e55729; DOI: 10.1371/journal.pone.0055729
- [4] Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. «BOE» núm. 189, de 8 de agosto de **1985**. Sección I: Disposiciones generales, 25123-25135.
- [5] Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. «BOE» núm. 312, de 30 de diciembre de **1995**. Sección I. Disposiciones generales, 37517-37519.
- [6] Mackul'ak, T.; Birosová, L.; Bodík, I.; Grabic, R.; Takácová, A.; Smolinská, M.; Hanusová, A.; Híves, J.; Gál, M. Zerovalent iron and iron (VI): Effective means for the removal of psychoactive pharmaceuticals and illicit drugs from wastewaters. *Science of the Total Environment*, **2016**, 539, 420-426; DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.138
- [7] Mackul'ak, T.; Grabic, R.; Spalková, V.; Belisová, N.; Skulcová, A.; Slavík, O.; Horký, P.; Gál, M.; Filip, J.; Híves, J.; Vojs, M.; Vojs, A.; Medved'ová, A.; Marton, M.; Birosová, L. Hospital wastewaters treatment: Fenton reaction vs. BDDE vs. ferrate (VI). *Environmental Science and Pollution Research*, **2019**, 26 (31), 31812-31821; DOI: 10.1007/s11356-019-06290-9
- [8] Peings, V.; Pigot, T.; Baylere, P.; Sotiropoulos, J.; Frayret, J. Removal of pharmaceuticals by a potassium ferrate (VI) material: from practical implementation to reactivity prediction. *Environmental Science: Water Res. Technol*, **2017**, 3 (4), 699-709; DOI: 10.1039/c7ew00038c
- [9] Lee, Y.; Yoon, J.; Von Gunten, U. Kinetics of the oxidation of phenols and phenolic endocrine disruptors during water treatment with ferrate (Fe(VI)). *Environmental Science & Technology*, **2005**, 39 (22), 8978-8984; DOI: 10.1021/es051198w
- [10] Jiang, J.; Lloyd, B. Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Research*, **2002**, 36 (6), 1397-1408, PII S0043-1354(01)00358-X.
- [11] Rosal, R.; Rodríguez, A.; Perdigon-Melon, J.; Petre, A.; García-Calvo, E.; Gómez, M.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A. Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation. *Chemosphere*, **2009**, 74 (6), 825-831; DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.10.010

- [12] Navarra, G.; Moschetti, M.; Guarrasi, V.; Mangione, M.; Militello, V.; Leone, M. Simultaneous Determination of Caffeine and Chlorogenic Acids in Green Coffee by UV/Vis Spectroscopy. *Journal of Chemistry*, **2017**, 6435086; DOI: 10.1155/2017/6435086
- [13] Anquandah, G.; Sharma, V.; Knight, D.; Batchu, S.; Gardinali, P. Oxidation of Trimethoprim by Ferrate (VI): Kinetics, Products, and Antibacterial Activity. *Environmental science & technology*, **2011**, 45 (24), 10575-10581; DOI: 10.1021/es202237g
- [14] Sharma, V.; Zboril, R.; Varma, R. Ferrates: Greener Oxidants with Multimodal Action in Water Treatment Technologies. *Accounts of Chemical Research*, **2015**, 48 (2), 182-191; DOI: 10.1021/ar5004219
- [15] Anderson, M. J.; Whitcomb, P. J. *DOE Simplified. Practical Tools for Effective Experimentation*. Productivity, Inc. Portland, Oregon, **2000**.
- [16] Wu, S.; Liu, H.; Lin, Y.; Yang, C.; Lou, W.; Sun, J.; Du, C.; Zhang, D.; Nie, L.; Yin, K.; Zhong, Y. Insights into mechanisms of UV/ferrate oxidation for degradation of phenolic pollutants: Role of superoxide radicals. *Chemosphere*, **2020**, 244, 125490; DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125490
- [17] Nejaddehbashi, F.; Hashemitabar, M.; Bayati, V.; Moghimipour, E.; Movaffagh, J.; Orazizadeh, M.; Abbaspour, M. Incorporation of Silver Sulfadiazine into An Electrospun Composite of Polycaprolactone as An Antibacterial Scaffold for Wound Healing in Rats. *Cell Journal*, **2020**, 21 (4), 379-390; DOI: 10.22074/cellj.2020.6341
- [18] Gil, D.; Pérez, H.; Echeverría, G.; Piro, O.; Frontera, A. Role of Imidazole Co-Ligand in the Supramolecular Network of a Co(II) Complex with Sulfadiazine: Crystal Structure, Hirshfeld Surface Analysis and Energetic Calculations. *Chemistryselect*, **2020**, 5 (21), 6331-6338; DOI: 10.1002/slct.202001567
- [19] Kolpin, D.; Furlong, E.; Meyer, M.; Thurman, M.; Zaugg, S.; Barber, B.; Buxton, H. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Environmental science & technology*, **2002**, 36 (6), 1202-1211; DOI: 10.1021/es011055j
- [20] Zhang, H.; Zheng, L.; Li, Z.; Pi, K.; Deng, Y. One-Step Ferrate (VI) treatment as a core process for alternative drinking water treatment. *Chemosphere*, **2020**, 242, 125134; DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125134
- [21] Pardo, J. *Investigación de la aplicación de procesos electroquímicos para la descontaminación de aguas residuales y lixiviados*. Zaragoza, Universidad de Zaragoza, **2017**.
- [22] Tornos, S. *Aplicación de procesos Fenton para la reducción de cafeína en aguas*. Zaragoza, Universidad de Zaragoza, **2015**.
- [23] Bernad, G. *Oxidación de contaminantes orgánicos mediante procesos pseudo-Fenton con óxidos de hierro*. Zaragoza, Universidad de Zaragoza, **2018**.

[24] García, N. *Procesos electroquímicos de oxidación avanzada en tratamiento de aguas*. Zaragoza, Universidad de Zaragoza, **2019**.

7. ANEXOS

EXPERIMENTO	FERRATO	pH	CAFEÍNA	pH (sin ferrato)	pH (con ferrato)			Fe (510 nm)		CAFEÍNA (272 nm)		TOC		Fe TOTAL		% eliminación cafeína
	(mg/L)		(mg/L)		sin ajustar	ajustado	final	inicial	final	inicial	final	inicial	final	inicial	final	
1	360	4	30	6,51	11,18	4,37	7,58	0,282	0,001	1,478	0,691	9,852	10,043	2,00	0,00	53,25
2	170	9	5	6,16	10,27	8,95	9,03	0,109	0,001	0,258	0,039	2,267	2,463	2,18	0,03	84,88
3	170	4	30	-	-	3,87	6,66	0,052	0,000	1,515	1,063	9,732	18,140	4,74	0,06	29,83
4	170	4	5	-	-	4,87	7,86	0,033	0,000	0,272	0,018	3,124	4,153	4,34	0,04	93,38
5	360	9	30	6,51	11,17	8,76	9,84	0,264	0,001	1,478	0,855	9,852	9,854	3,15	0,05	42,15
6	360	4	5	7,89	11,09	4,02	7,30	0,240	0,001	0,267	0,015	1,616	1,925	2,72	0,04	94,38
7	170	9	5	6,16	10,27	9,04	9,52	0,113	0,002	0,258	0,024	2,267	3,579	3,30	0,00	90,70
8	170	9	30	-	-	9,70	10,03	0,130	0,026	1,515	1,493	9,732	19,642	2,92	4,60	1,45
9	360	9	5	7,89	11,13	9,05	9,56	0,325	0,001	0,267	0,035	1,616	1,802	2,49	0,05	86,89
10	360	4	5	5,29	10,95	4,18	7,77	0,238	0,001	0,265	0,016	2,387	2,485	2,10	0,00	93,96
11	360	9	5	5,29	10,92	9,30	10,01	0,245	0,001	0,265	0,048	2,387	2,155	1,87	0,15	81,89
12	170	4	5	-	-	4,01	7,59	0,041	0,001	0,272	0,020	3,124	4,224	3,95	0,01	92,65
13	360	9	30	6,15	11,15	8,98	9,78	0,232	0,001	1,510	0,767	10,568	12,184	1,83	0,05	49,21
14	265	6,5	17,5	6,62	10,94	6,69	9,20	0,141	0,001	0,848	0,301	7,131	6,655	2,66	0,00	64,50
15	170	9	30	6,13	10,76	9,07	9,64	0,116	0,001	1,505	1,055	12,699	17,463	3,52	0,05	29,90
16	360	4	30	6,15	11,19	4,21	6,81	0,234	0,000	1,510	0,673	10,568	12,954	2,43	0,00	55,43
17	170	4	30	6,15	10,98	4,44	6,67	0,114	0,000	1,510	0,970	10,568	6,615	2,90	0,00	35,76

Tabla A1: resultados de todos los parámetros de control (inicio y final) para los experimentos del diseño factorial con cafeína.

EXPERIMENTO	FERRATO	pH	SULFADIAZINA	pH (sin ferrato)	Turbidez		pH (con ferrato, ajustado)			Fe (510 nm)		SULFADIAZINA (254 nm)		TOC		Fe TOTAL		% eliminación sulfadiazina
	(mg/L)		(mg/L)		inicial	final	sin ajustar	ajustado	final	inicial	final	inicial	final	inicial	final	inicial	final	
Agua depuradora sin SDZ (blanco)	-	-	-	7,92	3,30	-	-	-	-	0,018	-	-	-	41,440	-	0,03	-	-
Agua depuradora + SDZ (blanco)	-	-	20	7,77	2,81	-	-	-	-	0,022	-	1,801	-	56,820	-	0,04	-	-
Agua depuradora + SDZ	170	Sin ajustar	20	7,77	2,81	0,00	8,82	-	8,56	0,218	0,004	1,801	1,246	56,820	-1,200	2,14	0,00	30,82
Agua depuradora + SDZ	170	9	20	7,77	2,81	0,00	8,82	8,98	8,59	0,183	0,004	1,801	1,285	56,820	10,400	2,52	0,03	28,65
Agua desionizada + SDZ (blanco)	-	-	20	5,62	0,00	-	-	-	-	-	-	1,747	-	11,004	-	-	-	-
Agua desionizada + SDZ	170	9	20	5,62	0,00	0,00	10,65	9,03	9,73	0,116	0,007	1,747	1,349	11,004	14,178	2,98	0,00	22,78

Tabla A2: resultados de todos los parámetros de control (inicio y final) para los experimentos con sulfadiazina y agua residual de EDAR.